

Searching PAJ

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 10-045467
(43) Date of publication of application : 17.02.1998

(51) Int. Cl. C04B 35/44
B01J 19/02
C04B 35/00
C23F 4/00
H01L 21/205
H01L 21/3065
// C23C 16/50

(21) Application number : 08-201563 (71) Applicant : KYOCERA CORP
(22) Date of filing : 31.07.1996 (72) Inventor : ITOU YUMIKO
AIDA HIROSHI

(54) CORROSION RESISTANT MEMBER

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the falling of grains from the surface of a sintered compact of glass, stainless steel, alumina or AlN used so far and the generation of particles by gradual progress of corrosion caused owing to unsatisfactory corrosion resistance to fluorine-contg. plasma.

SOLUTION: A part of a member exposed to fluorine-contg. corrosive gas such as CF₄ or SF₄ or plasma of the gas is made of a sintered compact of a multiple oxide contg. a group IIIa metal of the Periodic Table such as Y, La, Ce, Nd or Dy and Al and/or Si, e.g. 3Y2O₃.5Al₂O₃, 2Y2O₃.Al₂O₃, Y2O₃.Al₂O₃, a di- or monosilicate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-45467

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月17日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 35/44			C 0 4 B 35/44	
B 0 1 J 19/02			B 0 1 J 19/02	
C 0 4 B 35/00			C 2 3 F 4/00	A
C 2 3 F 4/00			H 0 1 L 21/205	
H 0 1 L 21/205			C 2 3 C 16/50	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-201563

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月31日

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22

(72) 発明者 伊東 裕見子

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 会田 比呂史

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 耐食性部材

(57) 【要約】

【課題】従来から用いられているガラス、石英、ステンレス、アルミナ、AlNの焼結体は、フッ素系プラズマに対して十分な耐食性を示さず、焼結体においては、腐食が徐々に進行して焼結体の表面から結晶粒子の脱粒が生じ、パーティクルが発生するなどの問題があった。

【解決手段】CF₄ やSF₆ などのフッ素系腐食ガス或いはそのプラズマに曝される部位を、Y、La、Ce、Nd、Dyなどの周期律表3a族金属と、Al及び/又はSiを含む複合酸化物、例えば、3Y₂O₃・5Al₂O₃、2Y₂O₃・Al₂O₃、Y₂O₃・Al₂O₃、ダイシリケート、モノシリケートなどの焼結体などにより構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】フッ素系腐食ガス或いはそのプラズマに曝される部位が、周期律表3a族金属と、Al及び/又はSiを含む複合酸化物からなることを特徴とする耐食性部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特にフッ素系腐食性ガスおよびフッ素系プラズマに対して高い耐食性を有する、プラズマ処理装置や半導体製造用又は液晶用プラズマプロセス装置の内の内壁材や治具等、放電管、メタルハライド等のランプ等の放電壁として使用される耐食性部材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体製造のドライプロセスやプラズマコーティング、放電管、ランプなど、プラズマの利用は近年急速に進んでいる。半導体におけるプラズマプロセスとしては、フッ素系等のハロゲン系腐食ガスがその反応性の高さから、気相成長、エッチングやクリーニングに利用されている。

【0003】これら腐食性ガスに接触する部材には高い耐食性が要求され、従来より被処理物以外のこれらプラズマに接触する部材は、一般にガラスや石英などのSiO₂を主成分とする材料やステンレス、モネル等の耐食性金属が多用されている。

【0004】また、半導体製造製造時において、ウェハを支持固定するサセプタ材としてアルミナ焼結体、サファイア、AlNの焼結体、又はこれらをCVD法等により表面被覆したものが耐食性に優れるとして使用されている。また、グラファイト、窒化硼素をコーティングしたヒータ等も使用されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来から用いられているガラスや石英ではプラズマ中の耐食性が不十分で消耗が激しく、特にフッ素プラズマに接すると接触面がエッチングされ、表面性状が変化したり、光透過性が必要とされる部材では、表面が次第に白く曇って透光性が低下する等の問題が生じていた。

【0006】また、ステンレスなどの金属を使用した部材でも耐食性が不十分のため、腐食によって、特に半導体製造においては不良品発生の原因となっていた。

【0007】アルミナ、AlNの焼結体は、上記の材料に比較してフッ素系ガスに対して耐食性に優れるものの、高温でプラズマと接すると腐食が徐々に進行して焼結体の表面から結晶粒子の脱粒が生じ、パーティクル発生の原因になるという問題が生じている。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、フッ素系腐食ガス及びプラズマに対する耐食性を高めるための方法について検討を重ねた結果、まず、フッ素系腐食ガス

又はプラズマとの反応が進行すると高融点のフッ化物が生成されること、特に周期律表第3a族元素とAlおよび/またはSiとの複合酸化物は、安価に入手できるとともに、そのフッ化物が表面に安定なフッ化物層を形成し部材の腐食性が抑制され、従来のアルミナやガラス、AlN、Si₃N₄などよりも優れた耐食性を実現できることを知見したものである。

【0009】即ち、本発明の耐食性部材は、上記の知見に基づき完成されたものであり、フッ素系腐食ガス或いはそのプラズマに曝される耐食性部材における少なくとも前記腐食ガスやプラズマに直接接触する部位が、周期律表第3a族元素と、Alおよび/またはSiを含む複合酸化物によって構成することにより、高温、高密度のフッ素系腐食雰囲気において長時間の耐性を有する比較的安価な部材を提供できるものである。

【0010】本発明によれば、フッ素系ガス及びプラズマに曝される部材として周期律表第3a族元素と、Al及び/又はSiを含む複合酸化物材料を使用することにより、材料表面がフッ素との反応によって安定なフッ化物層を生成し、幅広い温度範囲で過酷なフッ素系腐食雰囲気への耐性向上が達成される。さらに、フッ素と反応して容易に揮発してしまうようなSi、Ge、Mo等の元素化合物の粒界への析出を抑え、その遷在を防ぐことにより、局部的な耐食性の低下とそれを原因とした脱粒・パーティクル発生を防止し、更なる耐食性の向上を図ることが可能となる。これらの元素は腐食の初期段階で揮発していくが、材料表面には第3a族を含むフッ化物が残留して、次第に第3a族元素に富むフッ化物層が形成される結果、腐食の進行を抑制することができる。

【0011】しかも、周期律表第3a族元素と、Al及び/又はSiを含む複合酸化物は、周期律表第3a族元素酸化物に比較して、PVD法、CVD法などの薄膜技術によって形成するのに止まらず、緻密な焼結体として作製することができるために、あらゆる形状品に適合することが可能となる。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の耐食性部材は、フッ素系の腐食ガスまたはフッ素系プラズマに曝される部材であり、フッ素系ガスとしては、SF₆、CF₄、CHF₃、ClF₃、HF等が挙げられ、これらのガスが導入された雰囲気マイクロ波や高周波等を導入するとこれらのガスがプラズマ化される。

【0013】本発明によれば、このようなフッ素系ガスあるいはそのプラズマに曝される部位を、少なくとも周期律表第3a族元素と、Alおよび/またはSiを含む複合酸化物から構成するものである。ここで、複合酸化物を構成する周期律表第3a族元素としては、Sc、Y、La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luなどいずれでの使用されるが、特にY、La、Ce、Nd、Dyがコストの点で望

ましい。

【0014】この複合酸化物の耐食性は周期律表第3a族元素量に大きく影響され、周期律表第3a族元素は、複合酸化物中の全金属元素中、30原子%以上、特に40原子%以上存在することが望ましい。これは、周期律表第3a族元素量が30原子%より少ないと、ハロゲン化ガスやそのプラズマ中での初期の腐食が激しく次第に表面に保護層が形成されるものの、長時間を要するため実用的ではない。

【0015】また、複合酸化物としては、上記の少なくとも2種の金属元素を含むガラス、セラミック焼結体の他、単結晶であってもよいが、セラミック焼結体の場合には、粒界に析出した粒界相の耐食性が主結晶粒子より著しく劣る場合、粒界相が選択的に腐食され、脱粒、パーティクル発生の原因となる。そのため、フッ素に腐食されやすいSi、Ge、Mo、Wの粒界中の含有量は全量中1重量%以下に抑えることが好ましい。これらのフッ素に腐食されやすい元素が主結晶粒子内に固溶して粒界に存在しない場合はこの限りでない。

【0016】複合酸化物は、望ましくは、結晶質を主体とすることがよく、特にYAG($3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$)などのガーネット型結晶、YAM($2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$)などの単斜晶型結晶、YAP($Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$)などのペロブスカイト型結晶、モノシリケート($Y_2O_3 \cdot SiO_2$)、ダイシリケート($Y_2O_3 \cdot 2SiO_2$)などのシリケート化合物を主体とするものが優れた耐食性を有する点で望ましい。これらの中でもガーネット型結晶、ダイシリケート型結晶が焼結性と製造コストが安価である点で最も望ましい。

【0017】また、上記複合酸化物の焼結体は、例えば、周期律表第3a族元素酸化物と Al_2O_3 または SiO_2 粉末との混合物を1100~1900℃の酸化性雰囲気中又は真空雰囲気中で焼成することにより作製することができる。焼成方法としては、常圧焼成の他、ホットプレス法などが採用される。

【0018】また、本発明の耐食性部材としては、かかる焼結体にとどまらず、PVD法、CVD法などの周知の薄膜形成法によって、所定の基体表面に薄膜として形成したものであってもよい。また、周知のゾルゲル法に

より液相を塗布し焼成した薄膜でもよい。これらの中では、粉末を成形し焼成した焼結体であることが、あらゆる部材への適用性に優れることから最も望ましい。なお、この複合酸化物は、ハロゲン系腐食ガスまたはそのプラズマに曝される部位に形成されるものであるが、かかる金属酸化物は、少なくともその厚みが10μm以上であることが、優れた耐食性を付与する上で望ましい。つまり、その厚みが10μmより薄いと優れた耐食効果が期待できないためである。

【0019】

【実施例】各種酸化物粉末を用いて、表1~表3に記載の各種の材料を作製した。表1中、試料No.1~5は、表1の希土類酸化物と SiO_2 及び/または Al_2O_3 との混合物を2000℃で熔融した後、急冷してガラス化したものである。試料No.6、7は Y_2O_3 と SiO_2 を所定の割合で混合した成形体を1300~1600℃で焼成したものである。試料No.8~13は、 Y_2O_3 と Al_2O_3 との混合物からなる成形体を1600~1900℃の酸化性又は真空雰囲気中で焼成したものである。試料No.14、15は表1の希土類酸化物と Al_2O_3 との混合物からなる成形体を1400~1750℃で焼成したものである。試料No.16、17は、 Sc_2O_3 と Al_2O_3 をターゲットとしてスパッタ法によって作製したものである。なお、焼結体はいずれも相対密度95%以上まで緻密化した。

【0020】そして、表1の種々の材料をRIEプラズマエッチング装置内に設置し、 CF_4 と O_2 との混合ガス($CF_4 : O_2 = 9 : 1$)、Arと SF_6 との混合ガス($Ar : SF_6 = 2 : 3$)のいずれかを導入するとともに、マイクロ波を導入してプラズマを発生させた。このプラズマ中で最高3時間保持して、処理前後の材料の重量減少を測定し、その値から1分あたりのエッチングされる厚み(エッチング速度)を算出した。また、試験後の試料の表面状態を観察しその結果を表1に示した。

【0021】なお、比較例として、従来のBN焼結体、石英ガラス、 Si_3N_4 焼結体、 Al_2O_3 焼結体、 AlN 焼結体についても同様に試験を行った。

【0022】

【表1】

試料	材料	試料形態	エッチング ガス	エッチングレート (Å/min)	表面状態	評価
1	Y ₂ O ₃ · SiO ₂	ガラス	CF ₄ +O ₂	52	窪みあり	○
2			SF ₆ +Ar	68	窪みあり	○
3	2Y ₂ O ₃ · SiO ₂	ガラス	CF ₄ +O ₂	30	窪みあり	○
4	Nd ₂ O ₃ · SiO ₂ · Al ₂ O ₃	ガラス	CF ₄ +O ₂	47	窪みあり	○
5	Dy ₂ O ₃ · SiO ₂ · Al ₂ O ₃	ガラス	CF ₄ +O ₂	45	窪みあり	○
6	Y ₂ O ₃ · SiO ₂	焼結体	CF ₄ +O ₂	32	変化なし	○
7	2Y ₂ O ₃ · SiO ₂	焼結体	CF ₄ +O ₂	28	変化なし	◎
8	YAlO ₃ (YAP)	焼結体	CF ₄ +O ₂	14	変化なし	◎
9			SF ₆ +Ar	20	変化なし	◎
10	Y ₃ Al ₂ O ₇ (YAG)	焼結体	CF ₄ +O ₂	18	変化なし	◎
11			SF ₆ +Ar	25	変化なし	◎
12	Y ₄ Al ₂ O ₉ (YAM)	焼結体	CF ₄ +O ₂	10	変化なし	◎
13			SF ₆ +Ar	18	変化なし	◎
14	Dy ₂ Al ₂ O ₇	焼結体	CF ₄ +O ₂	7	変化なし	◎
15	Er ₂ Al ₂ O ₇	焼結体	CF ₄ +O ₂	9	変化なし	◎
16	2Sc ₂ O ₃ · 3Al ₂ O ₃	PVD	CF ₄ +O ₂	11	変化なし	◎
17	La ₂ O ₃ · 2Al ₂ O ₃	CVD	CF ₄ +O ₂	13	変化なし	◎
*18	BN	焼結体	CF ₄ +O ₂	46500	ぼろぼろ	×
*19	石英 (SiO ₂)	ガラス	CF ₄ +O ₂	1220	白く曇る	×
*20			SF ₆ +Ar	890	白く曇る	×
*21	Si ₃ N ₄	焼結体	CF ₄ +O ₂	1730	粉状	×
*22	Al ₂ O ₃	焼結体	CF ₄ +O ₂	85	窪み多数	△
*23			SF ₆ +Ar	82	窪み多数	△
*24	AlN	焼結体	CF ₄ +O ₂	70	窪み多数	△
*25			SF ₆ +Ar	71	窪み多数	△

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0023】表1に示すように、従来の各種材料は、いずれもエッチング速度が50Å/minを超えるものであり、しかも表面状態も荒れがひどく、Si₃N₄ 焼結体では、表面にパーティクルの発生が確認された。Al₂O₃ やAlNの焼結体もエッチングによる窪みが多数観察された。

【0024】これらの比較例に対して試料No. 1~17の本発明の試料は、いずれもフッ素系プラズマに対して高い耐食性を示した。特に、試料形態がガラスからなるものは、その表面に窪みの形成が確認されたが、焼結体や薄膜からなるものは、いずれも表面状態も優れたものであった。また、本発明のいずれの試料にも試験後にお

いて周期律表第3a族元素に富むフッ化物層が表面に形成されていることを確認した。

【0025】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明によれば、フッ素系腐食性ガス及びそのプラズマに曝される部材として周期律表第3a族元素と、Al及び/又はSiとの複合酸化物により構成することで、少なくとも材料表面が安定なフッ化物層を生成し、過酷なフッ素系腐食雰囲気での高い耐食性が達成される。しかも焼結体を容易に作製できることから、あらゆる形状品に適用することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

H01L 21/3065

// C23C 16/50

識別記号

庁内整理番号

FI

C04B 35/00

H01L 21/302

技術表示箇所

H

B

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-045467

(43)Date of publication of application : 17.02.1998

(51)Int.Cl.

C04B 35/44
B01J 19/02
C04B 35/00
C23F 4/00
H01L 21/205
H01L 21/3065
// C23C 16/50

(21)Application number : 08-201563

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 31.07.1996

(72)Inventor : ITOU YUMIKO
AIDA HIROSHI

(54) CORROSION RESISTANT MEMBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To prevent the falling of grains from the surface of a sintered compact of glass, stainless steel, alumina or AlN used so far and the generation of particles by gradual progress of corrosion caused owing to unsatisfactory corrosion resistance to fluorine-contg. plasma.

SOLUTION: A part of a member exposed to fluorine-contg. corrosive gas such as CF₄ or SF₄ or plasma the gas is made of a sintered compact of a multiple oxide contg. a group IIIa metal of the Periodic Table such as Y, La, Ce, Nd or Dy and Al and/or Si, e.g. 3Y₂O₃.5Al₂O₃, 2Y₂O₃.Al₂O₃, Y₂O₃.Al₂O₃, a di- or monosilicate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3261044

[Date of registration] 14.12.2001

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

NOTICES

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] the corrosion resistance to which the part *(ed) by fluorine system corrosion gas or its plasma is characterized by the bird clapper from the multiple oxide containing a periodic-table 3a group metal, and aluminum and/or Si -- a member

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the corrosion-resistant member used as elec discharge walls, such as lamps, such as the discharge tubes, such as wall material of the plasma treatment equipment which has high corrosion resistance to a fluorine system corrosive gas and fluorine system plasma especially, or the objects for semiconductor manufacture or the plasma process equipment for liquid crystal, and a fixture, and metal halide.

[0002]

[Description of the Prior Art] Use of plasma, such as a dry process of semiconductor manufacture, plasma jet flame coating, the discharge tube, and a lamp, is progressing quickly in recent years. As a plasma process in a semiconductor halogen system corrosion gas, such as a fluorine system, is used for a vapor growth, etching, or cleaning from the reactant height.

[0003] Corrosion-resistant metals, such as material to which the member which high corrosion resistance is required the member in contact with these corrosive gases, and contacts these plasma other than a processed material conventionally generally makes SiO_2 , such as glass and a quartz, a principal component, and stainless steel, a Monel, are used abundantly.

[0004] Moreover, it is used noting that what carried out surface coating of an alumina sintered compact, sapphire, th sintered compact of AlN, or these by CVD etc. by making a wafer into the susceptor material which carries out supp fixation at the time of semiconductor manufacture manufacture is excellent in corrosion resistance. Moreover, the heater which coated graphite and the boron nitride is used.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] however, when glass and the quartz of the corrosion resistance in plasma which are used from the former are inadequate, and consumption is intense and touches especially fluorine plasma, t contact surface *****s -- having -- a front face -- the character changed, and the front face bloomed cloudy wi the member for which light-transmission nature is needed white gradually, and the problem of a translucency falling had arisen

[0006] Moreover, corrosion resistance caused defective generating especially in semiconductor manufacture by eye a inadequate hatchet and corrosion also by the member which used metals, such as stainless steel.

[0007] Although the alumina and the sintered compact of AlN were excellent in corrosion resistance to fluorine syste gas as compared with the above-mentioned material, when they touched plasma at the elevated temperature, corrosio advanced gradually, a crystal grain child's **** produced them from the front face of a sintered compact, and the problem of becoming the cause of particle generating has occurred.

[0008]

[Means for Solving the Problem] As a result of this invention persons' repeating examination about the method for raising the corrosion resistance over fluorine system corrosion gas and plasma, if a reaction with fluorine system corrosion gas or plasma advances, the fluoride of a high-melting point will be generated first, especially -- the [periodic-table] -- the multiple oxide with 3a group element, aluminum, and/or Si while being able to receive cheap the fluoride forms a stable fluoride layer in a front face, and corrosive [of a member] suppresses -- having -- the conventional alumina, glass, and AlN and Si 3N_4 etc. -- the knowledge of the outstanding corrosion resistance being realizable is carried out

[0009] namely, the part in the corrosion-resistant member which the corrosion-resistant member of this invention is completed based on the above-mentioned knowledge, and is *(ed) by fluorine system corrosion gas or its plasma

which contacts the aforementioned corrosion gas and plasma directly at least -- the [periodic-table] -- the comparatively cheap member which has prolonged resistance in an elevated temperature and a high-density fluorine system corrosion atmosphere can be offered by constituting by the multiple oxide containing 3a group element, and aluminum and/or Si

[0010] as the member which is *(ed) by fluorine system gas and plasma according to this invention -- the [periodic table] -- by using the multiple-oxide material containing 3a group element, and aluminum and/or Si, a material-list s generates a stable fluoride layer by the reaction with a fluorine, and the improvement in resistance to a severe fluorine system corrosion atmosphere is attained by the broad temperature requirement Furthermore, by suppressing the depo to the grain boundary of element compounds, such as Si, germanium, Mo, etc. which react with a fluorine and volati easily, and preventing the omnipresence, **** and particle generating which considered a corrosion resistance local and local it as the cause are prevented, and it becomes possible to aim at further corrosion resistance improvement. although these elements volatilize by the initial stage of corrosion -- a material-list side -- the -- a fluoride including group -- remaining -- gradually -- the -- advance of corrosion can be suppressed as a result of forming the fluoride la which is rich in 3a group element

[0011] the [and / periodic-table] -- the multiple oxide containing 3a group element, and aluminum and/or Si -- the [periodic-table] -- since it cannot stop at forming by thin film technologies, such as PVD and CVD, as compared w 3a group element oxide but can produce as a precise sintered compact, it becomes possible to suit all configuration articles

[0012]

[Embodiments of the Invention] As fluorine system gas, the corrosion-resistant member of this invention is a membe *(ed) by the corrosion gas or fluorine system plasma of a fluorine system, and SF₆, CF₄, CHF₃, ClF₃, HF, etc. are mentioned, and if microwave, a RF, etc. are introduced into the atmosphere into which these gas was introduced, the gas will be plasma-ized.

[0013] the part which is *(ed) by such fluorine system gas or its plasma according to this invention -- at least -- the [periodic-table] -- it constitutes from a multiple oxide containing 3a group element, and aluminum and/or Si the [which constitutes a multiple oxide here / periodic-table] -- as 3a group element -- any, such as Sc, Y, La, Ce, Nd, S Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu, -- although used, Y, La, Ce, Nd, and Dy are especially desirable in respect of c

[0014] the corrosion resistance of this multiple oxide -- the [periodic-table] -- the amount of 3a group elements is influenced greatly -- having -- the [periodic-table] -- as for especially 3a group element, existing more than 40 atom is desirable more than 30 atom % among all the metallic elements in a multiple oxide this -- the [periodic-table] -- i there are few amounts of 3a group elements than 30 atom %, although the corrosion in early stages of the inside of halogenation gas or its plasma will be intense and a protective layer will be gradually formed in a front face, it is not practical in order to require a long time

[0015] Moreover, although you may be a single crystal besides the glass which contains at least two sorts of above-mentioned metallic elements as a multiple oxide, and a ceramic sintered compact, when the corrosion resistance of th grain-boundary phase which deposited in the grain boundary is more remarkably [than the main crystal grain child] inferior in the case of a ceramic sintered compact, it is corroded alternatively and a grain-boundary phase causes *** and particle generating. Therefore, as for the content in the grain boundary of Si, germanium, Mo, and W which it is tended to corrode a fluorine, it is desirable to stop to 1 or less % of the weight among the whole quantity. It is not thi limitation, when the element it is tended to corrode these fluorines dissolves in the main crystal grain child and does exist in a grain boundary.

[0016] As for a multiple oxide, it is good desirably to make a crystalline substance into a subject. especially Garnet type crystals, such as YAG (3Y₂O₃ and 5aluminum 2O₃), Perovskite type crystals, such as monoclinic system type crystals, such as YAM (2Y₂O₃ and aluminum 2O₃), and YAP (Y₂O₃ and aluminum 2O₃), It is desirable at the po of having the corrosion resistance excellent in what makes a subject silicate compounds, such as a monochrome silic (Y₂O₃ and SiO₂) and a die silicate (Y₂O₃ and 2SiO₂). A garnet type crystal and a die silicate type crystal are the m desirable also in these at the point that a degree of sintering and a manufacturing cost are cheap.

[0017] moreover, the sintered compact of the above-mentioned multiple oxide -- the [for example, / periodic-table] 3a group element oxide and aluminum 2O₃ Or SiO₂ It is producible by calcinating mixture with powder in [of 1100 1900 degrees C] an oxidizing atmosphere or vacuum atmosphere. As the baking method, hot pressing besides ordinary-pressure baking etc. is adopted.

[0018] Moreover, as a corrosion-resistant member of this invention, it may not remain in this sintered compact, but y may form in a predetermined base front face as a thin film by the well-known thin film forming methods, such as PV and CVD. Moreover, the thin film which applied the liquid phase by the well-known sol gel process, and was

calcinated is sufficient. Although this multiple oxide is formed in addition in the most desirable part *(ed) by halogen system corrosion gas or its plasma in these from it being excellent in the applicability to all members that it is the sintered compact which fabricated and calcinated powder, this metallic oxide is desirable when it gives the outstanding corrosion resistance that the thickness is 10 micrometers or more at least. That is, it is because the anti-corrosion effect which was excellent when the thickness was thinner than 10 micrometers is not expectable.

[0019]

[Example] Various kinds of material of a publication was produced to Table 1 - 3 using various oxide powder. The inside of Table 1 and sample No.1-5 are the rare earth oxide of Table 1, and SiO₂. And/or, aluminum 2O₃ It quench and vitrifies, after fusing mixture at 2000 degrees C. Seven are sample No.6 and Y₂O₃. SiO₂ The Plastic solid mixed a predetermined rate is calcinated at 1300-1600 degrees C. Sample No.8-13 are Y₂O₃. aluminum 2O₃ The Plastic solid which consists of mixture is calcinated in a 1600-1900-degree C oxidizing quality or vacuum atmosphere. sample No. -- 14 and 15 -- the rare earth oxide and aluminum 2O₃ of Table 1 The Plastic solid which consists of mixture is calcinated at 1400-1750 degrees C. sample No. -- 16 and 17 -- Sc 2O₃ aluminum 2O₃ It considers as a target and produces by the spatter. In addition, each sintered compact turned precisely to 95% or more of relative density.

[0020] And the various material of Table 1 is installed in a RIE plasma etching system, and it is CF₄. O₂ Mixed gas (CF₄:O₂ = 9:1), and Ar and SF₆ While introducing either of mixed gas (Ar:SF₆ = 2:3), microwave was introduced a plasma was generated. It held in this plasma for a maximum of 3 hours, weight reduction of the material before and behind processing was measured, and the thickness per minute (etch rate) in which it *****s was computed for the value. Moreover, the surface state of the sample after an examination was observed and the result was shown in Table 1.

[0021] In addition, the conventional BN sintered compact as an example of comparison, quartz glass, and Si₃N₄ A sintered compact and aluminum 2O₃ It examined similarly about the sintered compact and the AlN sintered compact

[0022]

[Table 1]

試料	材料	試料形態	エッチング ガス種	エッチングレート (Å/min)	表面状態	評価
1	Y ₂ O ₃ · SiO ₂	ガラス	CF ₄ +O ₂	52	窪みあり	○
2			SF ₆ +Ar	68	窪みあり	○
3	2Y ₂ O ₃ · SiO ₂	ガラス	CF ₄ +O ₂	30	窪みあり	○
4	Nd ₂ O ₃ · SiO ₂ · Al ₂ O ₃	ガラス	CF ₄ +O ₂	47	窪みあり	○
5	Dy ₂ O ₃ · SiO ₂ · Al ₂ O ₃	ガラス	CF ₄ +O ₂	45	窪みあり	○
6	Y ₂ O ₃ · SiO ₂	焼結体	CF ₄ +O ₂	32	変化なし	○
7	2Y ₂ O ₃ · SiO ₂	焼結体	CF ₄ +O ₂	28	変化なし	◎
8	YAlO ₃ (YAP)	焼結体	CF ₄ +O ₂	14	変化なし	◎
9			SF ₆ +Ar	20	変化なし	◎
10	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (YAG)	焼結体	CF ₄ +O ₂	18	変化なし	◎
11			SF ₆ +Ar	25	変化なし	◎
12	Y ₄ Al ₂ O ₉ (YAM)	焼結体	CF ₄ +O ₂	10	変化なし	◎
13			SF ₆ +Ar	18	変化なし	◎
14	Dy ₄ Al ₂ O ₉	焼結体	CF ₄ +O ₂	7	変化なし	◎
15	Er ₂ Al ₅ O ₁₂	焼結体	CF ₄ +O ₂	9	変化なし	◎
16	2Sc ₂ O ₃ · 3Al ₂ O ₃	PVD	CF ₄ +O ₂	11	変化なし	◎
17	La ₂ O ₃ · 2Al ₂ O ₃	CVD	CF ₄ +O ₂	13	変化なし	◎
*18	BN	焼結体	CF ₄ +O ₂	46500	ぼろぼろ	×
*19	石英 (SiO ₂)	ガラス	CF ₄ +O ₂	1220	白く曇る	×
*20			SF ₆ +Ar	890	白く曇る	×
*21	Si ₃ N ₄	焼結体	CF ₄ +O ₂	1730	粉状	×
*22	Al ₂ O ₃	焼結体	CF ₄ +O ₂	85	窪み多数	△
*23			SF ₆ +Ar	82	窪み多数	△
*24	AlN	焼結体	CF ₄ +O ₂	70	窪み多数	△
*25			SF ₆ +Ar	71	窪み多数	△

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

[0023] As shown in Table 1, an etch rate exceeds 50Å/min, moreover as for each various conventional material, the

area of a surface state is severe, and it is Si 3N4. In the sintered compact, generaling of particle was checked on the front face. aluminum 2O3 Many hollows also according [the sintered compact of AlN] to etching were observed. [0024] The sample of this invention of sample No.1-17 all showed high corrosion resistance to fluorine system plasma to these examples of comparison. Each thing which especially the thing which a sample gestalt becomes from glass turns into from a sintered compact or a thin film although formation of a hollow was checked on the front face was excellent also in the surface state. after [moreover,] examining in any sample of this invention -- setting -- the [periodic-table] -- it checked that the fluoride layer which is rich in 3a group element was formed in a front face [0025]

[Effect of the Invention] as the member which is *(ed) by a fluorine system corrosive gas and its plasma according this invention as explained in full detail above -- the [periodic-table] -- with constituting by the multiple oxide of 3a group element, and aluminum and/or Si, a material-list side generates a stable fluoride layer at least, and high corrosion resistance is attained by severe fluorine system corrosion atmosphere And since a sintered compact is easily producible it is applicable to all configuration articles.

[Translation done.]